

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-370013

(43) Date of publication of application: 24.12.2002

(51)Int.Cl.

B01D 53/68 B01D 53/34 B01D 53/86 B01J 21/10 B01J 23/02 B01J 27/232 B01J 35/10 B01J 37/00 B01J 37/04 C01B 17/45

(21)Application number: 2001-181496

(71)Applicant: JAPAN PIONICS CO LTD

(22)Date of filing:

15.06.2001

(72)Inventor: OTSUKA KENJI

NAWA YOJI IKEDA TOMOHISA OCHI YUKIFUMI

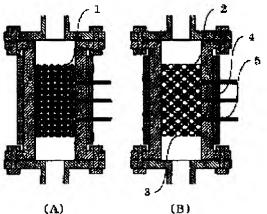
(54) DECOMPOSITION TREATMENT AGENT OF SULFUR FLUORIDE AND DECOMPOSITION TREATMENT METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a decomposition treatment agent capable of decomposing sulfur fluoride such as SF6 or the like contained in exhaust gas discharged from a semiconductor manufacturing process or the like in a decomposition ratio of 99.9% or more at a relatively low temperature of 1,000° C or lower without deactivating the decomposition treatment agent in a short time and discharging corrosive gas such as a sulfur oxide, hydrogen fluoride or the like, and a decomposition treatment method using the same.

SOLUTION: The decomposition treatment agent contains aluminum oxide and an alkaline earth metal oxide or an alkaline earth metal compound heated and decomposed to become the alkaline earth metal oxide as effective components. Further, sulfur fluoride is decomposed by the contact with the decomposition treatment agent containing aluminum oxide and the alkaline earth metal oxide as effective components under heating. Alternatively, sulfur fluoride is decomposed by

the alternate contact with a treatment agent containing aluminum oxide as an effective component and a treatment agent containing the alkaline earth metal oxide as an effective component under heating.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-370013 (P2002-370013A)

(43)公開日 平成14年12月24!](2002.12.24)

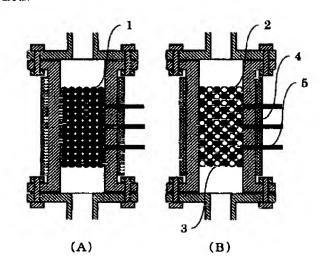
(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FI				Ž	7]}*(参考)
B01D	53/68			B 0	1 J	21/10		Λ	4D002
	53/34	ZAB				23/02		Λ	4D048
	i3/86					27/232		Λ	4G069
B 0 1 J	21/10					35/10		301F	
	23/02					37/00		В	
			審查請求	未補求	請习	マダス で で で で で で で で で で で で で で で で で で で	OL	(全 15 頁)	最終頁に続く
(21)出顧番		特膜2001-181496(P2001-	181496)	(71)	出顧	人 000229	601		
						日本パ	イオニ	クス株式会社	
(22)出顧日		平成13年6月15日(2001.6.1	5)			東京都	港区西	新橋1丁目1	番3号
				(72)	発明す	計 大塚	健二		
						神奈川	県平塚	市旧村5181番	地 日本パイオ
						ニクス	株式会	社平塚研究所	内
				(72)	発明	省 名和	洋二		
						神奈川	県平塚	市:日村5181番	地 日本パイオ
						ニクス	株式会	社平場研究所	内
				(72)	発明を				
						神奈川	県平塚	市旧村5181番	地 日本パイオ
						ニクス	株式会	社平塚研究所	内
									最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化硫黄の分解処理剤及び分解処理方法

(57)【要約】

【課題】 半導体製造工程等から排出される排ガスに含まれるSF₆等のフッ化硫黄を、短時間で分解処理剤が失活することなく、また硫黄酸化物、フッ化水素等の腐食性ガスを排出させることなく、1000℃以下の比較的低い温度で99.9%以上の分解率で分解可能な分解処理剤及び分解処理方法を提供する。

【解決手段】 酸化アルミニウムと、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を、有効成分として含む分解処理剤とする。また、加熱下で、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤と接触させてフッ化硫黄を分解する。あるいは、加熱下で、酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤と交互に接触させてフッ化硫黄を分解する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含むことを特徴とするフッ化 硫黄の分解処理剤。

【請求項2】 酸化アルミニウム及び加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を有効成分として含むことを特徴とするフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項3】 酸化アルミニウムとアルカリ土類金属の酸化物を混合し造粒して成る請求項1に記載のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項4】 酸化アルミニウムと、加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を、混合し造粒して成る請求項2に記載のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項5】 酸化アルミニウムの造粒物とアルカリ土 類金属の酸化物の造粒物を混合して成る請求項1に記載 のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項6】 酸化アルミニウムの造粒物と、加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物の造粒物を、混合して成る請求項2に記載のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項7】 分解処理剤に含まれるアルミニウムとアルカリ土類金属の原子数の比(A 1 / M)が、O. 1~10である請求項1または請求項2に記載のフッ化硫黄の分解処理剤(A 1はアルミニウム原子数を表わし、Mはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの原子数を表わす)。

【請求項8】 酸化アルミニウムが、平均細孔直径50~200Åの細孔を有する酸化アルミニウムである請求項1または請求項2に記載のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項9】 加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物が、アルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩である請求項2に記載のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項10】 分解処理剤中の重量割合として、有効成分が70%以上含まれる請求項1または請求項2に記載のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項11】 フッ化硫黄が六フッ化硫黄である請求項1または請求項2に記載のフッ化硫黄の分解処理剤。

【請求項12】 フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤と接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項13】 フッ化硫黄を含有するガスを、酸素及び/または水蒸気の共存下、加熱下で、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤と接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項14】 加熱する前の分解処理剤が、酸化アルミニウムと、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を、混合し造粒して成る分解処理剤である請求項12または請求項13に記載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項15】 加熱する前の分解処理剤が、酸化アルミニウムの造粒物と、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物の造粒物を、混合して成る分解処理剤である請求項12または請求項13に記載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項16】 フッ化硫黄を含有するガスと分解処理 剤の接触温度が、300~1000℃である請求項12 または請求項13に記載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項17】 失活した分解処理剤を順次反応系から 排出するとともに、新規分解処理剤を反応系に供給する 請求項12または請求項13に記載のフッ化硫黄の分解 処理方法。

【請求項18】 フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤と交互に接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項19】 フッ化硫黄を含有するガスを、酸素及び/または水蒸気の共存下、加熱下で、酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤と交互に接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項20】 加熱する前の、アルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤が、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物の造粒物から成る処理剤である請求項18または請求項19に記載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項21】 フッ化硫黄を含有するガスと処理剤の 接触温度が、300~1000℃である請求項18また は請求項19に記載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項22】 加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物が、アルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩である請求項14、請求項15または請求項20に記載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項23】 分解処理前のフッ化硫黄を含有するガスと分解処理後のガスを熱交換させる請求項12、請求項13、請求項18または請求項19に記載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【請求項24】 フッ化硫黄が六フッ化硫黄である請求項12、請求項13、請求項18または請求項19に記

載のフッ化硫黄の分解処理方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はフッ化硫黄の分解処理剤及び分解処理方法に関する。さらに詳細には半導体製造工程等から排出される排ガスに含まれる六フッ化硫黄等のフッ化硫黄を、1000℃以下の比較的低い温度で長時間効率よく分解処理することが可能な分解処理剤及び分解処理方法に関する。

[0002]

【従来の技術】半導体製造工業においては、ドライエッチング装置のエッチングガスやCVD装置のチャンバークリーニングガス等として、六フッ化硫黄が使用されている。六フッ化硫黄は非常に安定な化合物であり地球温暖化に対する影響が大きいため、大気に放出した場合の環境への悪影響が懸念されている。従って、半導体製造工程から排出される排ガスに含まれる六フッ化硫黄は、回収するかあるいは分解して大気に放出することが好ましい。

【0003】 従来から使用されている六フッ化硫黄(SF_6)を、エッチングガスやチャンバークリーニングガス等として用いた後の排ガスには、通常は、窒素、アルゴン、ヘリウム等のキャリアガス、前記六フッ化硫黄の他に、六フッ化硫黄が分解して生成する四フッ化硫黄(SF_4)、HF、 F_2 、 SiF_4 等の酸性ガスが含まれることが多い。また、排ガスに含まれる六フッ化硫黄の濃度は、通常 $10\sim50000ppm程度$ である。このように排ガスに含まれる六フッ化硫黄の濃度が比較的低いため、これらの処理には、ランニングコストがより安い分解が多く試みられてきた。

【0004】 従来から六フッ化硫黄等のフッ化硫黄を分 解処理する方法としては、例えばフッ化硫黄を含む排ガ スを、水素、メタン、プロパン等を用いた焼却炉の火炎 中に導入して燃焼させる方法、あるいはフッ化硫黄を含 む排ガスに、空気または酸素、あるいは空気または酸素 とともに水分を含む混合ガスを添加して加熱酸化する方 法によりフッ化硫黄の分解が行なわれていた。また、フ ッ化硫黄等のフッ素化合物を、アルミナ存在下で、分子 状酸素と接触させる方法(特開平10-286434号 公報)、アルミナに6A族、8族、3B族の金属及び硫 酸、燐酸、ほう酸等の無機酸を担持させた分解処理触媒 と接触させる方法(特開平11-165071号公 報)、酸素及び水共存下において、300~1000℃ に加熱された、アルミナ系触媒と含シリカ混合材とを混 合して成る触媒層を通過させる方法(特開2000-1 5060号公報)等が開発されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃焼法 による分解処理方法は、フッ化硫黄を分解処理していな い待機時にも燃焼状態を維持しなければならないためエ ネルギーコストが高い、生成する硫黄酸化物の処理が必要である、二酸化炭素を大量に放出するという不都合があった。空気または酸素を添加して加熱酸化する分解処理方法は、1000℃以上の加熱が必要であり、また燃焼法と同様に生成する硫黄酸化物の処理が必要であった。

【0006】アルミナを分解触媒として用いたフッ化硫 黄等のフッ素化合物の分解処理方法は、比較的低い温度 でフッ素化合物を分解できるという長所がある。しか し、この分解処理方法においては、フッ素化合物との反 応によりアルミナの表面にフッ化アルミニウムが生成 し、短時間で分解触媒が失活するという不都合があっ た。また、アルミナに金属、無機酸、あるいはシリカを 添加した分解処理触媒は、分解触媒の活性を比較的長時 間維持させることを目的に開発されたものであるが、分 解対象のフッ素化合物がフッ化硫黄の場合は、硫黄酸化 物を排出するという不都合があった。

【0007】さらに、水の共存下でフッ化硫黄の分解処理を行なった場合は、分解処理量を向上させることができるが、分解処理後に硫黄酸化物及びフッ化水素を排出するため、排がスを大気に放出するに先立って湿式浄化装置等によりこれを除去する必要があるほか、分解処理装置から排出される排ガスは、高温かつ腐食性であるため熱交換器を使用することができないという不都合があった。従って、本発明が解決しようとする課題は、半導体製造工程等から排出される排ガスに含まれるフッ化硫黄を、短時間で分解処理剤が失活することなく、また硫黄酸化物、フッ化水素等の腐食性ガスを排出させることなく、1000℃以下の比較的低い温度で99.9%以上の分解率で分解可能な分解処理剤及び分解処理方法を提供することである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの 課題を解決すべく鋭意検討した結果、フッ化硫黄を、酸 化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成 分として含む分解処理剤と接触させることにより、ある いは酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及び アルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤 と交互に接触させることにより、硫黄酸化物、フッ化水 素等の腐食性ガスを排出させることなく、1000℃以 下の比較的低い温度で99. 9%以上の分解率を維持し て長時間連続で分解処理できることを見い出し本発明の フッ化硫黄の分解処理剤及び分解処理方法に到達した。 【0009】すなわち本発明は、酸化アルミニウム及び アルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含むことを 特徴とするフッ化硫黄の分解処理剤である。また、本発 明は、酸化アルミニウム及び加熱分解されてアルカリ土 類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を有効成 分として含むことを特徴とするフッ化硫黄の分解処理剤 でもある。

【0010】また、本発明は、フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤と接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法である。また、本発明は、フッ化硫黄を含有するガスを、酸素及び/または水蒸気の共存下、加熱下で、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤と接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法である。

【0011】また、本発明は、フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤と交互に接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法でもある。さらに、本発明は、フッ化硫黄を含有するガスを、酸素及び/または水蒸気の共存下、加熱下で、酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤と交互に接触させてフッ化硫黄を分解することを特徴とするフッ化硫黄の分解処理方法でもある。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明のフッ化硫黄の分解処理剤及び分解処理方法は、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガス中に含まれるフッ化硫黄の分解処理に適用される。本発明のフッ化硫黄の分解処理剤は、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤は、酸化アルミニウム及び加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となる水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム等のアルカリ土類金属化合物を有効成分として含む分解処理剤でもある。

【0013】本発明のフッ化硫黄の分解処理方法は、フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤と接触させてフッ化硫黄を分解する分解処理方法である。また、本発明のフッ化硫黄の分解処理方法は、フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤と交互に接触させてフッ化硫黄を分解する分解処理方法でもある。

【0014】本発明のフッ化硫黄の分解処理剤及び分解処理方法において、分解処理の対象となるフッ化硫黄としては、例えば、-フッ化硫黄(S_2F_2)、-フッ化硫黄(SF_4)、五フッ化硫黄(SF_5)、六フッ化硫黄(SF_6)が挙げられる。【0015】以下、本発明のフッ化硫黄の分解処理剤について詳細に説明する。本発明の分解処理剤は、有効成

分として、酸化アルミニウムと、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物が用いられる。本発明に用いられる酸化アルミニウムとしては、平均細孔直径が50~200Åの細孔を有するものが好ましい。平均細孔直径が50Å未満の細孔を有する酸化アルミニウムまたは平均細孔直径が200Åを越える細孔を有する酸化アルミニウムを用いた場合は、フッ化硫黄の処理量あるいは分解率が低下する虞を生じる。また、比表面積は100m2/g以上の酸化アルミニウムが好ましい。酸化アルミニウムの純度は99%以上であることが好ましい。さらに99.9%以上であることがより好ましい。

【0016】本発明において、酸化アルミニウムと共に分解処理剤の有効成分に用いられるアルカリ土類金属の酸化物としては、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムを挙げることができるが、酸化ベリリウムは昇華開始温度が800℃であり、酸化バリウムは有毒性が懸念されるため、酸化マグネシウム、酸化カルシウムまたは酸化ストロンチウムを用いることが好ましい。

【 O O 1 7 】また、本発明においては、前記のアルカリ土類金属の酸化物に替えて、フッ化硫黄を分解処理する温度またはその近辺の温度で、分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を用いることもできる。これらの化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、有機酸塩等を挙げることができるが、容易に酸化物に転換できる点及び有害ガス等を排出しない点で水酸化物または炭酸塩を用いることが好ましい。また、前記と同様な理由により、マグネシウム、カルシウムまたはストロンチウムの化合物を用いることが好ましい。

【0018】本発明のフッ化硫黄の分解処理剤は、通常は前記の酸化アルミニウムと、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を、混合し造粒することにより調製されるか、あるいは酸化アルミニウムを造粒するとともに、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物を造粒した後、これらを混合することにより調製される。

【0019】いずれの分解処理剤の調製方法においても、分解処理剤に含まれるアルミニウムとアルカリ土類金属の原子数の比(A1/M)が、通常は0.1~10となるように、好ましくは0.2~5.0となるように調製される。(A1はアルミニウム原子数を表わし、Mはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの原子数を表わす)。また、いずれの調製方法においても、通常は直径が0.1~20mm程度、好ましくは直径が1~10mm程度の球状、これに類似する形状、またはこれに相当する大きさ及び形状と

なるように造粒して調製される。

【0020】また、本発明のフッ化硫黄の分解処理剤は、造粒の際の成型性や成型強度を高めるために、有効成分のほかにバインダーを加えてもよい。このようなバインダーとしては、ボリビニルアルコール、ボリエチレングリコール、ボリプロピレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの有機系バインダー、シリカ、珪藻土、珪酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウムなどの無機系バインダーを挙げることができる。これらのバインダーを加える場合は、分解処理剤を調製する際に有効成分に添加、混練される。バインダーの添加量は、成型条件などによって異なり一概には特定できないが、少なすぎる場合はバインダーとしての効果が得られず、多すぎる場合は分解処理能力が低下することから、通常は分解処理剤全重量に対して0.1~10wt%であり、好ましくは0.5~5wt%である。

【0021】また、分解処理剤中にはフッ化硫黄の分解に悪影響を及ばさない不純物、不活性物質等を含んでいてもよい。さらに、使用前の分解処理剤は水分を含んでいてもよいが含まない方が好ましい。従って、酸化アルミニウムとアルカリ土類金属化合物(または酸化物)を混合し造粒する際は、打錠成型により造粒することが好ましい。尚、これらのバインダー、不純物、不活性物質、水分などを含んだ場合においても、分解処理剤中の有効成分の含有量は、通常は70×t%以上、好ましくは90×t%以上である。

【0022】次に、本発明のフッ化硫黄の分解処理方法を、図1乃至図3に基づいて詳細に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。本発明のフッ化硫黄の分解処理方法の第一の形態は、フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む分解処理剤と接触させてフッ化硫黄を分解する方法であり、図1はそのための分解処理装置の例を示す断面図である。また、本発明のフッ化硫黄の分解処理方法の第二の形態は、フッ化硫黄を含有するガスを、加熱下で、酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤及びアルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤と交互に接触させてフッ化硫黄を分解する方法であり、図2はそのための分解処理装置の例を示す断面図である。

【0023】フッ化硫黄の分解を、本発明の分解処理方法の第一の形態により実施する場合は、通常は前述の本発明の分解処理剤が使用される。また、フッ化硫黄の分解を、本発明の分解処理方法の第二の形態により実施する場合は、通常は酸化アルミニウムを有効成分として含む処理剤として、酸化アルミニウムの造粒物が使用され、アルカリ土類金属の酸化物を有効成分として含む処理剤として、アルカリ土類金属の酸化物または加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物の造粒物が使用される。尚、各々の処理剤中の

有効成分の含有量は、通常は70wt%以上、好ましく は90wt%以上である。

【0024】本発明の第二の形態による分解処理方法においても、酸化アルミニウムとしては、平均細孔直径が50~200Åの細孔を有し、比表面積が100m²/g以上で、純度が99%以上のものが好ましい。また、アルカリ土類金属の酸化物としても、同様に酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムが好ましく、加熱分解されてアルカリ土類金属の酸化物となるアルカリ土類金属化合物としても、マグネシウム、カルシウムまたはストロンチウムの、水酸化物または炭酸塩が好ましい。また、これらは各々通常は直径が0.1~20mm程度、好ましくは1~10mm程度の球状、これに類似する形状、またはこれに相当する大きさ及び形状となるように造粒して調製される。

【0025】本発明において、分解処理方法の第一の形態によりフッ化硫黄の分解処理を実施する場合は、分解処理を行なう前、分解処理装置に、例えば、図1(A)に示すように、酸化アルミニウムとアルカリ土類金属化合物(または酸化物)を混合し造粒した造粒物1から成る分解処理剤が充填されるか、あるいは、図1(B)に示すように、酸化アルミニウムの造粒物2とアルカリ土類金属化合物(または酸化物)の造粒物3が混合して成る分解処理剤が充填される。

【0026】また、本発明において、分解処理方法の第二の形態によりフッ化硫黄の分解処理を実施する場合は、分解処理を行なう前、分解処理装置に、例えば、図2に示すように、酸化アルミニウムの造粒物2から成る処理剤とアルカリ土類金属化合物(または酸化物)の造粒物3から成る処理剤が交互に積層される。尚、分解処理方法の第二の形態によるフッ化硫黄の分解処理において、酸化アルミニウムの造粒物から成る処理剤の層の厚さ、アルカリ土類金属化合物(または酸化物)の造粒物から成る処理剤の層の厚さは、両者共通常は2~200mmである。

【0027】本発明において、分解処理装置の形状は通常は円筒状であり、大きさは通常は内径10~500mm、長さは20~2000mm程度である。分解処理装置に充填される分解処理剤の充填長は、通常は10~1000mm程度、好ましくは50~500mm程度である。分解処理剤の充填長が10mm以下の場合はフッ化硫黄の分解が不充分となり、1000mm以上の場合は圧力損失が大きくなる。また、分解処理装置を加熱するための手段としては、通常は図1または図2のように分解処理装置の外側にヒーターが設置され、外部の制御装置により温度がコントロールされる。尚、分解処理装置のヒーターとして、多段に分割したヒーターを用いて温度制御することもできる。

【0028】本発明においては、第一の形態によりフッ 化硫黄の分解処理を行なう場合は、図1に示す分解処理 装置のように分解処理剤を固定床として用いるほか、移動床、流動床として用いることができる。例えば、失活した分解処理剤を分解処理装置の下部に設けた分解処理剤排出口から排出するとともに、分解処理装置の上部に設けた分解処理剤供給口から新規分解処理剤を反応系に供給する構成とすることにより、さらに長時間にわたり連続してフッ化硫黄の分解処理を実施することができる

【0029】本発明によるフッ化硫黄の分解処理においては、分解処理を行なう際に、空気等の酸素を含有するガス、水、水蒸気、またはこれらの混合物を添加してもよいが、これらを添加しなくてもフッ化硫黄を分解できる。しかし、フッ化硫黄がSF6以外の場合は、何も添加することなく、または水、水蒸気のみ添加して分解処理を行なうと、硫黄酸化物の排出あるいは硫黄の析出の虞があるので、分解処理を行なう際に酸素を添加するこ

とが好ましい。

【0030】本発明により SF_6 を、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムを有効成分として含む分解処理剤により、酸素及び水蒸気を共存させることなく分解処理する場合は、次の(式1)(式2)及び(式3)の反応が起こると推測される。また、 SF_6 以外のフッ化硫黄、例えば SF_4 を、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムを有効成分として含む分解処理剤により、酸素の共存下で分解する場合は、次の(式4)(式5)及び(式6)の反応が起こると推測される。また、 SF_6 を、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムを有効成分として含む分解処理剤により、水蒸気の共存下で分解する場合は、(式7)~(式13)の反応が起こると推測される。【0031】【化1】

 $A \mid_{2} O_{3} + S \mid_{6} \rightarrow 2 A \mid_{F_{3}} + S \mid_{0} \quad (式1)$ $2 A \mid_{F_{3}} + 3 \mid_{0} \rightarrow A \mid_{2} O_{3} + 3 \mid_{0} \rightarrow (式2)$ $S \mid_{3} + \mid_{0} \rightarrow C \mid_{0}$

[他2] $4A1_2O_3+6SF_4+3O_2 \rightarrow 8A1F_3+6SO_3$ (武4) $2A1F_3+3CaO \rightarrow A1_2O_3+3CaF_2$ (武5) $SO_3+CaO \rightarrow CaSO_4$ (式6)

[0033] $A \mid_{2}O_{3} + S \mid_{6} \rightarrow 2A \mid_{F_{3}} + SO_{3}$ (式7) $2A \mid_{F_{3}} + 3CaO \rightarrow A \mid_{2}O_{3} + 3Ca \mid_{2}$ (式8) $2A \mid_{F_{3}} + 3H_{2}O \rightarrow A \mid_{2}O_{3} + 6HF$ (式9)

 $SO_3 + CaO$ → $CaSO_4$ (式10) $SO_3 + H_2O$ → H_2SO_4 (式11)

2HF+CaO → CaF₂+H₂O (式12)

H₂SO₄ + CaO → CaSO₄ + H₂O (式13)

【0034】すなわち、本発明によりフッ化硫黄の分解を行なう際には、酸化アルミニウムの表面にはフッ化硫黄との反応によりフッ化アルミニウムが生成するが、フッ化アルミニウムは直ちにアルカリ土類金属の酸化物と反応してフッ素イオンが固定され、フッ素イオンによる酸化アルミニウムの劣化が最小限におさえられるので、長時間連続でフッ化硫黄を分解処理することができる。また、フッ化硫黄の分解の際に生成する硫黄酸化物は、アルカリ土類金属の酸化物と反応して固定される。この際、酸素が共存する場合は、フッ化硫黄がSF6以外のものであっても、硫黄酸化物の排出及び硫黄の析出を防

止することができる。また、水蒸気が共存する場合は、水蒸気がフッ化アルミニウムと反応し酸化アルミニウムを再生するので、さらに長時間の分解処理が可能である。この際は腐食性ガスであるフッ化水素が一時的に発生するが、直ちにアルカリ土類金属の酸化物と反応してフッ化物として固定されるので、分解処理装置からこの腐食性ガスが排出されることはない。尚、本発明の第二の形態によるフッ化硫黄の分解処理において水蒸気を共存させた場合は、HFによる下層部の酸化アルミニウムの失活を防ぐことができる。

【0035】フッ化硫黄と分解処理剤が接触する際の温

度は、フッ化硫黄の種類、濃度、流量等により異なり一概に限定することはできないが、通常は300~100 ○℃である。分解温度が300℃以下ではフッ化硫黄の 分解率が低く、一方1000℃以上では分解処理装置に 耐熱性の高い材料が要求される不都合がある。また、フッ化硫黄を分解処理する際の圧力は通常は常圧で行われるが、減圧あるいは加圧下で行なうこともできる。

【0036】本発明においてフッ化硫黄を含むガスの流速に特に制限はないが、一般的にガス中に含有されるフッ化硫黄の濃度が高いほど流速を小さくすることが好ましい。このため分解処理装置はフッ化硫黄の種類、濃度等などに応じて設計されるが、通常は空筒基準線速度(LV)が50cm/sec以下の範囲となるようにされる。

【0037】図3は、本発明のフッ化硫黄の分解処理方 法を実施するための分解処理システムの一例を示す構成 図である。図3のフッ化硫黄の分解処理システムにおい て、フッ化硫黄を含有するガス、酸素及び/または水蒸 気は、各々フッ化硫黄導入ライン6、酸素及び/または 水蒸気導入ライン7からフッ化硫黄の分解処理装置9に 導入され、フッ化硫黄が分解処理された後、分解ガスの 排出ライン11により排出される。尚、本発明の第一の 形態によりSF6の分解処理を行なう場合は、酸素及び /または水蒸気導入ライン7を使用することなく分解処 理を行なうこともできる。本発明においては、腐食性ガ スが排出しないので、図3に示すように分解処理前のフ ッ化硫黄を含有するガスと分解処理後のガスを熱交換器 により熱交換させることが可能である。また、硫黄酸化 物、フッ化水素等の腐食性ガスを浄化するための装置が 不要である。

[0038]

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。 【0039】実施例1

(分解処理剤の調製) 市販のアルミナ触媒(平均細孔直径130Å、純度99.9%)及び酸化カルシウム(純度99%)を 100μ m以下になるまで粉砕し、原子数の比(A1/Ca)が、1.0となるように混合した。混合物を内径20mm、高さ5mmの型に詰めた後、油圧ジャッキを用いて $150\sim160$ kg/cm²の圧力で30秒間加圧することにより成型して得られた剤を破砕して、さらに篩により3.36mmの目の開きを通過して、さらに篩により3.36mmの目の開きを通過しないものを分解処理剤とした。

【0040】(分解処理試験)前記の分解処理剤を、内径42mm、長さ1000mmのセラミック製の分解処理装置の内部に、図1(A)のような構成で充填長が300mmとなるように充填した。分解処理装置の処理剤の温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10m1/min)を含有する窒素(合計流量877m1/mi

n)を分解処理装置に導入するとともに、水蒸気(流量73ml/min)及び酸素(流量50ml/min)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0041】この間、約20分毎に分解処理装置の排出口から排出される分解ガスの一部を採取し、FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD(熱伝導度検出器)によって SF_6 の分析を行ない SF_6 の分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定した結果<math>22.9時間であった。これより分解処理剤1L(リットル)当たりに対する SF_6 の分解処理量(L)(分解処理能力)を求めた。また、HFの排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管((株)ガステック製)により調査した。これらの結果を表1に示す。

【0042】実施例2,3

実施例1の分解処理剤の調製における酸化アルミニウムと酸化カルシウムの混合比を、原子数の比(A1/Ca)が各a0.5、2.0となるように混合したほかは、実施例1と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例1と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0043】実施例4,5

実施例1の分解処理試験における SF_6 の濃度を各々0.2%、2.0%に変えたほかは実施例1と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0044】実施例6

実施例1の分解処理試験におけるフッ化硫黄をSF₄に 替えたほかは実施例1と同様にしてフッ化硫黄の分解処 理試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0045】実施例7~14

実施例1の分解処理剤の調製における酸化カルシウムを、各々酸化マグネシウム(実施例7)、酸化ストロンチウム(実施例8)、水酸化カルシウム(実施例9)、水酸化マグネシウム(実施例10)、水酸化ストロンチウム(実施例11)、炭酸カルシウム(実施例12)、炭酸マグネシウム(実施例13)、炭酸ストロンチウム(実施例14)に替えたほかは実施例1と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例1と同様にしてSF6の分解処理剤を行なった。その結果を表1に示す。

【0046】実施例15

(分解処理剤の調製) 市販のアルミナ触媒(平均細孔直径130Å、純度99.9%、粒径2~3mm)を酸化アルミニウムの造粒物とした。また、市販の酸化カルシウム (純度99%)を100μm以下になるまで粉砕し、内径20mm、高さ5mmの型に詰めた後、油圧ジャッキ用いて150~160kg/cm²の圧力で30秒間加圧することにより成型し、得られた剤を破砕して、さらに篩により3.36mmの目の開きを通過し2.00mmの目の開きを通過しないものを酸化カルシ

ウムの造粒物とした。これらを原子数の比(A1/Ca)が1.0となるように混合して分解処理剤を得た。【0047】(分解処理試験)前記の分解処理剤を、内径42mm、長さ1000mmのセラミック製の分解処理装置の内部に、図1(B)のような構成で充填長が300mmとなるように充填した。分解処理装置の処理剤の温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10ml/min)を含有する窒素(合計流量877ml/min)を分解処理装置に導入するとともに、水蒸気(流量73ml/min)及び酸素(流量50ml/min)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0048】この間、約20分毎に分解処理装置の排出口から排出される分解ガスの一部を採取し、FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD(熱伝導度検出器)によってSF6の分析を行ないSF6の分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分解処理剤1L(リットル)当たりに対するSF6の分解処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HFの排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管

((株)ガステック製)により調査した。その結果を表 2に示す。

【0049】実施例16,17

実施例15の分解処理剤の調製における酸化アルミニウムの造粒物と酸化カルシウムの造粒物を、原子数の比(A1/Ca)が各々0.5、2.0となるように混合したほかは、実施例15と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例15と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0050】実施例18,19

実施例150分解処理試験における SF_6 の濃度を各々0.2%、2.0%に変えたほかは実施例15と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0051】実施例20

実施例15の分解処理試験におけるフッ化硫黄をSF4に替えたほかは実施例15と同様にしてフッ化硫黄の分解処理試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0052】実施例21~28

実施例15の分解処理剤の調製における酸化カルシウムを、各々酸化マグネシウム(実施例21)、酸化ストロンチウム(実施22)、水酸化カルシウム(実施例23)、水酸化マグネシウム(実施例24)、水酸化ストロンチウム(実施例25)、炭酸カルシウム(実施例26)、炭酸マグネシウム(実施例27)、炭酸ストロンチウム(実施例28)に替えたほかは実施例15と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例15と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0053】実施例29

(処理剤の調製)市販のアルミナ触媒(平均細孔直径130Å、純度99.9%、粒径2~3mm)を酸化アルミニウムの造粒物から成る処理剤とした。また、市販の酸化カルシウム(純度99%)を100μm以下になるまで粉砕し、内径20mm、高さ5mmの型に詰めた後、油圧ジャッキ用いて150~160kg/cm²の圧力で30秒間加圧することにより成型し、得られた剤を破砕して、さらに篩により3.36mmの目の開きを通過し2.00mmの目の開きを通過しないものを酸化カルシウムの造粒物から成る処理剤とした。

【0054】(分解処理試験)前記の処理剤を、内径42mm、長さ1000mmのセラミック製の分解処理装置の内部に、図2のような構成で原子数の比(A1/Ca)が1.0となるように交互に4層ずつ充填した(全充填長600mm)。分解処理装置の処理剤の温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10m1/min)を含有する窒素(合計流量877m1/min)を分解処理装置に導入するとともに、水蒸気(流量73m1/min)及び酸素(流量50m1/min)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0055】この間、約20分毎に分解処理装置の排出口から排出される分解ガスの一部を採取し、FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD(熱伝導度検出器)によってSF6の分析を行ないSF6の分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分解処理剤1L(リットル)当たりに対するSF6の分解処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HFの排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管

((株)ガステック製)により調査した。その結果を表 3に示す。

【0056】実施例30.31

実施例29の分解処理試験における酸化アルミニウムの原子数と酸化カルシウムの原子数の比(AI/Ca)が、各々0.5、2.0となるように処理剤を積層したほかは、実施例29と同様にしてSF₆の分解処理試験を行なった。その結果を表3に示す。

【0057】実施例32,33

実施例29の分解処理試験における SF_6 の濃度を各々0.2%、2.0%に変えたほかは実施例29と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表3に示す。

【0058】実施例34

実施例29の分解処理試験におけるフッ化硫黄をSF₄ に替えたほかは実施例29と同様にしてフッ化硫黄の分解処理試験を行なった。その結果を表3に示す。

【0059】実施例35~42

実施例29の処理剤の調製における酸化カルシウムを、各々酸化マグネシウム(実施例35)、酸化ストロンチウム(実施36)、水酸化カルシウム(実施例37)、水酸化マグネシウム(実施例38)、水酸化ストロンチ

ウム(実施例39)、炭酸カルシウム(実施例40)、 炭酸マグネシウム(実施例41)、炭酸ストロンチウム (実施例42)に替えたほかは実施例29と同様にして 処理剤を調製した。これらの処理剤を用いて、実施例2 9と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その 結果を表3に示す。

【0060】実施例43

実施例1と同様にして調製した分解処理剤を、内径42 mm、長さ1000mmのSUS316L製の分解処理 装置の内部に、図1(A)のような構成で充填長が30 Ommとなるように充填した。分解処理装置の処理剤の 温度を800℃に加熱した後、SFa(流量10m1/ min)を含有する窒素(合計流量1000m1/mi n)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0061】この間、約20分毎に分解処理装置の排出 口から排出される分解ガスの一部を採取し、FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD(熱 伝導度検出器)によってSF6の分析を行ないSF6の 分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分 解処理剤1L(リットル)当たりに対するSFaの分解 処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HF の排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管

((株)ガステック製)により調査した。その結果を表 4に示す。

【0062】実施例44,45

実施例43の分解処理試験におけるSF6の濃度を各々 0.2%、2.0%に変えたほかは実施例43と同様に してSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表4 に示す。

【0063】箕施例46~53

実施例1の分解処理剤の調製における酸化カルシウム を、各々酸化マグネシウム(実施例46)、酸化ストロ ンチウム(実施例47)、水酸化カルシウム(実施例4 8)、水酸化マグネシウム(実施例49)、水酸化スト ロンチウム(実施例50)、炭酸カルシウム(実施例5 1)、炭酸マグネシウム(実施例52)、炭酸ストロン チウム (実施例53) に替えたほかは実施例1と同様に して分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用い て、実施例43と同様にしてSF6の分解処理試験を行 なった。その結果を表4に示す。

【0064】実施例54

実施例15と同様にして調製した分解処理剤を、内径4 2mm、長さ1000mmのSUS316L製の分解処 理装置の内部に、図1 (B) のような構成で充填長が3 00mmとなるように充填した。分解処理装置の処理剤 の温度を800℃に加熱した後、SF₆ (流量10m1 /min)を含有する窒素(合計流量1000m1/m in)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0065】この間、約20分毎に分解処理装置の排出 口から排出される分解ガスの一部を採取し、FTーIR

(フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD(熱 伝導度検出器)によってSFaの分析を行ないSFaの 分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分. 解処理剤1 L(リットル) 当たりに対するSF6の分解 処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HF の排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管 ((株)ガステック製)により調査した。その結果を表

5に示す。

【0066】実施例55,56

実施例54の分解処理試験におけるSF6の濃度を各々 0.2%、2.0%に変えたほかは実施例54と同様に してSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表5

【0067】実施例57~64

実施例15の分解処理剤の調製における酸化カルシウム を、各々酸化マグネシウム(実施例57)、酸化ストロ ンチウム(実施58)、水酸化カルシウム(実施例5 9)、水酸化マグネシウム(実施例60)、水酸化スト ロンチウム(実施例61)、炭酸カルシウム(実施例6 2)、炭酸マグネシウム(実施例63)、炭酸ストロン チウム (実施例64) に替えたほかは実施例15と同様 にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用 いて、実施例54と同様にしてSF6の分解処理試験を 行なった。その結果を表5に示す。

【0068】実施例65

実施例1と同様にして調製した分解処理剤を、内径42 mm、長さ1000mmのSUS316L製の分解処理 装置の内部に、図1(A)のような構成で充填長が30 Ommとなるように充填した。分解処理装置の処理剤の 温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10m1/ min)を含有する窒素(合計流量950m1/mi n)を分解処理装置に導入するとともに、酸素(流量5 Oml/min)を分解処理装置に導入してSF6を分 解した。

【0069】この間、約20分毎に分解処理装置の排出 口から排出される分解ガスの一部を採取し、FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD (熱 伝導度検出器)によってSF₆の分析を行ないSF₆の 分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分 解処理剤1L(リットル)当たりに対するSF6の分解 処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HF の排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管

((株)ガステック製)により調査した。その結果を表 6に示す。

【0070】実施例66,67

実施例65の分解処理試験におけるSF6の濃度を各々 0.2%、2.0%に変えたほかは実施例65と同様に してSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表6

【0071】実施例68

実施例65の分解処理試験におけるフッ化硫黄をSF4に替えたほかは実施例65と同様にしてフッ化硫黄の分解処理試験を行なった。その結果を表6に示す。

【0072】実施例69,70

実施例1の分解処理剤の調製における酸化カルシウムを、各々酸化マグネシウム、酸化ストロンチウムに替えたほかは実施例1と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例65と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表6に示す。

【0073】実施例71~73

実施例 65、69、70の分解処理試験における分解処理装置への導入ガスを、 SF_6 (流量10 m 1/m i n)を含有する窒素(合計流量927 m 1/m i n)及び水蒸気(流量73 m 1/m i n)に替えたほかは各々の実施例と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表6に示す。

【0074】実施例74

実施例15と同様にして調製した分解処理剤を、内径42mm、長さ1000mmのSUS316L製の分解処理装置の内部に、図1(B)のような構成で充填長が300mmとなるように充填した。分解処理装置の処理剤の温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10m1/min)を含有する窒素(合計流量950m1/min)を分解処理装置に導入するとともに、酸素(流量50m1/min)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0075】この間、約20分毎に分解処理装置の排出口から排出される分解ガスの一部を採取し、FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD(熱伝導度検出器)によってSF6の分析を行ないSF6の分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分解処理剤1L(リットル)当たりに対するSF6の分解処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HFの排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管

((株)ガステック製)により調査した。その結果を表 7に示す。

【0076】実施例75,76

実施例74の分解処理試験におけるSF6の濃度を各々0.2%、2.0%に変えたほかは実施例74と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表7に示す。

【0077】実施例77

実施例74の分解処理試験におけるフッ化硫黄をSF4に替えたほかは実施例74と同様にしてフッ化硫黄の分解処理試験を行なった。その結果を表7に示す。

【0078】実施例78,79

実施例15の分解処理剤の調製における酸化カルシウム を、各々酸化マグネシウム、酸化ストロンチウムに替え たほかは実施例15と同様にして分解処理剤を調製し た。これらの分解処理剤を用いて、実施例74と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表7に示す。

【0079】実施例80~82

実施例74、78、79の分解処理試験における分解処理装置への導入ガスを、SF6(流量10m1/min)を含有する窒素(合計流量927m1/min)及び水蒸気(流量73m1/min)に替えたほかは各々の実施例と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表7に示す。

【0080】実施例83

実施例29と同様にして調製した処理剤を、内径42mm、長さ1000mmのセラミック製の分解処理装置の内部に、図2のような構成で原子数の比(A1/Ca)が1.0となるように交互に4層ずつ充填した(全充填長600mm)。分解処理装置の処理剤の温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10ml/min)を含有する窒素(合計流量1000ml/min)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0081】この間、約20分毎に分解処理装置の排出口から排出される分解ガスの一部を採取し、FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)及びGC-TCD(熱伝導度検出器)によってSF6の分析を行ないSF6の分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分解処理剤1L(リットル)当たりに対するSF6の分解処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HFの排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管

((株)ガステック製)により調査した。その結果を表 8に示す。

【0082】実施例84,85

実施例29の処理剤の調製における酸化カルシウムを、各々酸化マグネシウム、酸化ストロンチウムに替えたほかは実施例29と同様にして処理剤を調製した。これらの処理剤を用いて、実施例83と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表8に示す。

【0083】実施例86~88

実施例 $83 \sim 85$ の分解処理試験における分解処理装置への導入ガスを、 SF_6 (流量10m1/min)を含有する窒素(合計流量950m1/min)及び酸素(流量50m1/min)に替えたほかは各々の実施例と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表8に示す。

【0084】実施例89~91

実施例83~85の分解処理試験における分解処理装置への導入ガスを、 SF_6 (流量10ml/min)を含有する窒素(合計流量927ml/min)及び水蒸気(流量73ml/min)に替えたほかは各々の実施例と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表8に示す。

【0085】実施例92~94

実施例1の分解処理剤の調製における平均細孔直径13 0Åの細孔を有するアルミナ触媒を、各々平均細孔直径30Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径80 Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径230Åの細孔を有するアルミナ触媒に替えたほかは実施例1と同様にして分解処理剤を開いて、実施例1と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表9に示す。

【0086】実施例95~97

実施例1の分解処理剤の調製における平均細孔直径130Åの細孔を有するアルミナ触媒を、各々平均細孔直径30Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径80Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径230Åの細孔を有するアルミナ触媒に替えたほかは実施例1と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例43と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表9に示す。

【0087】実施例98~100

実施例1の分解処理剤の調製における平均細孔直径130Åの細孔を有するアルミナ触媒を、各々平均細孔直径30Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径80Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径230Åの細孔を有するアルミナ触媒に替えたほかは実施例1と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例71と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表9に示す。

【0088】箕施例101~103

実施例15の分解処理剤の調製における平均細孔直径130Åの細孔を有するアルミナ触媒を、各々平均細孔直径30Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径80Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径230Åの細孔を有するアルミナ触媒に替えたほかは実施例15と同様にして分解処理剤を調製した。これらの分解処理剤を用いて、実施例15と同様にしてSF6の分解処理試験を行なった。その結果を表10に示す。

【0089】実施例104~106

実施例29の処理剤の調製における平均細孔直径130 Åの細孔を有するアルミナ触媒を、各々平均細孔直径3 0 Åの細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径80 Å の細孔を有するアルミナ触媒、平均細孔直径230 Åの 細孔を有するアルミナ触媒に替えたほかは実施例29と 同様にして処理剤を調製した。これらの処理剤を用いて、実施例29と同様にして SF_6 の分解処理試験を行なった。その結果を表11に示す。

【0090】比較例1

市販のアルミナ触媒(平均細孔直径130Å、純度99.9%、粒径2~3mm)を酸化アルミニウムの造粒物から成る分解処理剤とした。この分解処理剤を、内径42mm、長さ1000mmのセラミック製の分解処理装置の内部に、充填長が300mmとなるように充填した。分解処理装置の分解処理剤の温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10m1/min)を含有する窒素(合計流量950m1/min)を分解処理装置に導入するとともに、酸素(流量50m1/min)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0091】この間、実施例1と同様にSF6の分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分解処理剤1L(リットル)当たりに対するSF6の分解処理量(L)(分解処理能力)を求めるとともに、HFの排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管((株)ガステック製)により調査した。その結果を表12に示す。【0092】比較例2

市販のアルミナ触媒(平均細孔直径130Å、純度99.9%、粒径2~3mm)を酸化アルミニウムの造粒物から成る分解処理剤とした。この分解処理剤を、内径42mm、長さ1000mmのセラミック製の分解処理装置の内部に、充填長が300mmとなるように充填した。分解処理装置の分解処理剤の温度を800℃に加熱した後、SF6(流量10ml/min)を含有する窒素(合計流量877ml/min)を分解処理装置に導入するとともに、水蒸気(流量73ml/min)及び酸素(流量50ml/min)を分解処理装置に導入してSF6を分解した。

【0093】この間、実施例1と同様に SF_6 の分解率が99.9%以下になるまでの時間を測定して分解処理 剤1L(リットル)当たりに対する SF_6 の分解処理量 (L)(分解処理能力)を求めるとともに、HFの排出の有無、硫黄酸化物の排出の有無を検知管((株)ガステック製)により調査した。その結果を表12に示す。

[0094]

【表1】

	分解処理剤(AI/M)	ノッ化	量度		分解処		分解処		被黄鹂化
	(各々の混合物を追牲)	硫黄	(%)	ガス	理場庆	¥(90)	場備力	禁出	物の特出
实施例1	Al2O3, CaO (1.0)	9Fc	1.0	Ü2, H2O	800	99.9	33.1	#	無
実施例2	Al2O3, CaO (0.5)	SF6	10	O2, H2O	800	99.9	21,9	嫌	無
実施例3	Al2O3, CeO (2.0)	SF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	d.08	嫌	無
実施例4	Al2O3, CaO (1.0)	SF6	0.2	O2, H2O	80ū	99.9	33.3	#	無
实施例5	Al2O3, CaO (1.0)	SF6	2.0	02, H2O	800	99.69	31.8	無	無
类指例6	Al203, CaO (1.0)	SF4	1.0	02, H2O	800	99.9	49.4	無	雅
支担例7	AI2O3, MgO (1.0)	SF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	32.3	轑	無
突起例8	Al2Q3, SrO (1.0)	SFC	1.0	O2, H2O	800	99.9	32.5	*	無
実施例9	AlaOa, Oe(OH)2 (1.0)	8F6	1.0	O2, H2O	800	99.9	32./	#	無
実施例10	AlzO3, Mg(OH)2 (1.0)	SF6	1.0	Ú2. H2O	800	99.9	32.0	無	無
実施例11	A1203, Sr(OH)2 (1.0)	SF6	1.0	02 H2O	800	99.9	31.8	無	糠
実施例12	Al2O3, CaCO3 (1.0)	SF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	33.0	#	無
実施例13	AleOa, MgOU3 (1.0)	SFC	1.0	O2, H2O	800	99.0	32.3	無	無
実施例14	Al2O3, SrCO3 (1.0)	SF5	1.0	O2, H2O	90ú	99.6	32.4	無	無

【0095】

【表2】

	分解処理剤(AI/M)	フッ化	溴胺	共存	分解処	分解	分課処	HFØ	磁共配化
	(名々の盗粒物を混合)	黄紙	(96)	ガス	堤湿度	率(%)	理能力	接出	物の禁出
実施例15	Al203, CaO (1.0)	ŞFe	1.0	O2, H2Q	800	99.9	31.5	無	無
実施例18	Al2O3, CaO (0.5)	\$F6	1.0	O2, H2O	800	99,9	21.0	無	無
実施例17	Al2O3, CeO (20)	SF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	29.5	*	無
実施例18	Al2Os, CaO (1.0)	SF6	0.2	Ö2, H2O	800	99.9	30.7	#3	無
実施例19	Al2O3, CeO (1.0)	SFa	2.0	O2, H2O	800	99.9	30.3	無	無
実施例20	Al2O3, CaO (1.0)	SF4	1.0	O2, H2O	800	99.9	47.3	無	無
実施例21	Al2O3, MgO (1.0)	SFs	1.0	O2, H2O	800	99.9	30.9	*	無
実施例22	Al2Os, SrO (1.0)	8F6	1.0	O2, H2O	800	99.9	31.1	無	無
実施例23	Al203, Ca(OH)2 (1.0)	SF6	1.0	Ú2, H2O	800	99.9	31.5	*	無
実施例24	Al203, Mg(OH)2 (1.0)	SF6	1.0	O2. H2O	800	99.9	30.5	無	無
実施例25	Al203, Sr(OH)2 (1.0)	SF6	1.0	O2, H2O	800	90.0	30.4	#	#
実施例 26	Al203, O=CO3 (1.0)	SF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	31.2	-	/#
実施例27	Ai2O3, MgOO3 (1.0)	SFe	1.0	O2, H2O	800	99.9	30.8	無	**
実施例28	Al203, Sr008 (1.0)	SF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	30.8	無	無

[0096]

【表3】

	処理剤(AI/M)	ノッ化	濃度	共存	分無処	分解	分解処	HFØ	被黄芒化
	(各ペの造粒物を積層)	疏黄	(%)	ガス	理温度	率(%)	理能力	排出	神の禁止
実施例29	Al2O3, CaO (1.0)	SFc	1.0	Oz. HzO	800	99.9	29.8	*	***
実施例30	Al2O3, CaO (0.5)	SF¢	1.0	O2, H2O	800	99.9	20.0	無	無
実施例31	Al2O3, CaO (20)	SFc	1.0	O2, H2O	800	99.9	27.7	*	無
支施例32	Al2O3, CaO (1.0)	SFG	0.2	O2, H2O	800	99.9	29.9	*	無
実施例33	A/2O3, CaO (1.0)	SF6	2.0	O2, H2O	B00	99.9	28.8	#	無
实施例34	Al2O3, CaO (1.0)	SF4	1.0	02,1120	800	89.9	44.3	無	無
実施例35	Al2O3, MgO (1.0)	SF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	29.1	無	無
実施例38	Al2O3, SrO (1.0)	\$F6	1.0	O2, H2O	800	99.9	29.2	#	無
実施例37	Al203, Oa(OH)2 (1.0)	ŞF6	1.0	O2, H2O	800	99.9	29.4	#	無
実施例 38	Al203, Mg(OH)2 (1.0)	SF6	1.0	Q2, H2O	800	99.9	29.4		無
実施例39	Al2O3, SKOH)2 (1.0)	SFG	1.0	O2, H2O	800	99.9	29.1	無	無
実施例40	Al203, 0e003 (1.0)	SF8	1.0	Oz, HzO	800	99.9	28.9	無	#
実施例41	Al203, Mg003 (1.0)	8F6	1.0	Oz, HaQ	800	99.9	28.4	無	無
実施例42	Al203, SrCO3 (1.0)	SF6	1.0	O2, H2O	890	99.9	28.9	*	198

[0097]

【表4】

	分解処理刑(AI/M)	フッ化	皇底	共存	分辞処	分解	分解処	HFØ	磁质酸化
	(各々の混合物を連載)	硫黄	(96)	ガス	理尼庆	亭(%)	理能力	無出	物の新出
実施例43	Al2O3, CaO (1.0)	SF6	1.0	-	800	99.9	18.3	無	f
実施例44	Al2O3, CaO (1.0)	SFe	0.2	_	800	99.9	18.4	無	-
完造例45	Al2Os, CaO (1.0)	SFe	2.0	-	800	99.9	17.9	無	-
実施例48	Al2O3, MgO (1.0)	SF¢	1.0	_	800	99.9	17.8	*	-
奖监例47	Al2Os, SrQ (1.0)	ŝFs ,	1.0	_	800	99.9	17.9	-	無
実施例48	Al2O3, Ce(OH)2 (1.0)	SFo	1.0	_	800	D9.D	17.7	-	48
美施例49	At2O3, Mg(OH)2 (1.0)	8F¢	1.0	-	800	99.9	18.0	-	866
突施例50	Al2O3, Sr(OH)2 (1.0)	SFc	1.0	_	800	99.9	17.8	4	無
美施例51	Al20s, CaCOs (1.0)	SFt	1.0	_	800	99.9	17.9		#
突第例52	Al203, Mg003 (1.0)	SFc	1.0	_	800	99.0	18.3	無	file
賽載例53	Al203, SrGO3 (1.0)	SF6	1.0	_	800	99.9	18.1	無	無

[0098]

【表5】

	分解处理剂(AI/M)	シッ化	濃度	共存	分解処	分解	分解処	H:O	装黄酸化
	(各々の造粒物を進合)	筑黄	(96)	ガス	學過度	率(%)	理能力	粉出	他の特出
实施例64	Al2O3, CaO (1.0)	SF6	1.0	_	800	99,9	17.5	糖	-
賽施例55	Al2O3, CaO (1.0)	SFs	0.2	_	800	99.9	17.2	報	無
実施例56	Al2O3, CaO (1.0)	6Fe	2.0	-	800	89.9	17.1	#	-
実施例57	Al2O3, MgO (1,0)	≅F6	1.0	-	800	0.00	17.2	無	#
奖施例58	Al2O3, SrO (1.0)	SF6	1.0	_	800	99.9	17.4	無	-
実施例69	AlzO3, Oe(OH)2 (1.0)	∺Fo	1.0	-	800	99.9	17.9	無	無
実施例60	Al2O3, Mg(OH)2 (1.0)	SFa	1.0	-	800	99.9	17.2	無	糠
実施例61	AI2O3, Sr(OH)2 (1.0)	ŞFc	1.0	_	800	99.9	17.4	**	無
実施例62	Al20s, CaCO3 (1.0)	≲Fe	1.0		800	99.9	17.3	無	橅
実施例63	AlzOs, MgCOs (1.0)	SF¢	1.0	_	800	99.9	17.2	-	無
完施例64	AtzOs, 8rCOs (1.0)	8Fc	1.0		800	99.9	17.2	#	

[0099]

【表6】

	分無処理剤(AI/M)	フッ化	濃度	共存	分解処	分解	分解処	HFの	就貞體化
	(名々の混合物を追勉)	装黄	(96)	ガス	理過度	李(%)	理能力	排出	油の様也
実施例65	AJ2O3, CaO (1.0)	3F6	1.0	O2	800	99.9	18.2	無	*
実施例68	Al2Os, CsO (1.0)	8Fs	0.2	Oz	800	99.9	18,9	*	無
実施例87	Al2Os, CaO (1.0)	SF6	2.0	Q2	800	0,00	18.2	無	-
実施例68	Al2O3, CaO (1.0)	8F4	1.0	O2	800	99.9	27.2	無	*
美流例69	A12O3, MEO (1.0)	SF8	1.0	O 2	800	99.9	17.8	補	-
実施例70	Al2O3, SrO (1.0)	SF8	1.0	O2	800	99.9	17.7	無	#
實施例71	Al2O3, CaO (1.0)	SF6	1.0	H ₂ O	800	99.9	32.5	無	無
赛路例72	Al2O3, MgO (1.0)	3F6	1.0	H2O	800	99.9	31.8	#	*
実施例73	Al2O3, SrO (1,0)	SFc	1.0	H2O	800	99.9	32.1	*	2

[0100]

【表7】

	分解透温剂(AI/M)	フッ化	皇度	共存	分解処	分解	分無処	HFØ	磁簧操化
	(各々の造動物を混合)	院黄	(96)	ガス	理理度	率(%)	理能力	排出	物の挟出
実施倒74	A12O3, CaO (1.0)	SFe	1.0	Ôδ	800	99.9	19.1	無	儭
実施例75	Al2O3, CeO (1.0)	SF6	0.2	O2	800	99.9	18.3	無	無
実施例76	A12O3, C=O (1.0)	8F6	2.0	()2	800	B9.9	18.0	無	無
実施例77	Al2O3, CaO (1.0)	SF4	1.0	Q2	800	99,9	28,9	*	無
突施例78	Al203, MgO (1.0)	SF6	1.0	O2	800	90.0	17.5	Į.	無
実施例79	Al2O3, SrO (1.0)	SFe	1.0	O2	800	99.9	17.3	無	無
夷總例80	Al203, CaO (1.0)	SF6	1.0	H2O	800	99.9	33.2	#	AR
実施例81	Al2O3, MgO (1.0)	SF6	1.0	H2O	800	99.9	32.8	*	**
夹施例82	Al2O3, SrO (1.0)	SF6	1.0	H2O	800	99.9	32.9	#	#

[0101]

【表8】

	分解処理剤(AI/M)	フッ化	温度	共存	分無処	分解	分無処	HFの	美典職化
	(各々の造船物を積層)	職黄	(96)	ガス	用温度	李(%)	理能力	無出	物の特徴
実施例83	Al2O3, CeO (1.0)	9F¢	1,0	1	800	99.9	9.5	無	#
実施例84	Al2Os, MgO (1.0)	SFc	1.0	-	800	99.9	9.2	*	*
実施例85	Al2O3, SrO (1.0)	SF6	1.0	-	800	99.9	9.3	#	#
実施例86	Al2O3, CaO (1.0)	SF6	1,0	O2	800	99.9	9.4	-	
実施例87	Al2O3, MgO (1.0)	3F6	1.0	O2	800	99.9	9.5	-	*
實施例68	Al2O3, SrO (1.0)	SFc	1.0	02	800	99.9	9.3	#	無
実施例89	Al203, CaO (1.0)	8Fč	1.0	HzO	800	99.9	18.2	#	*
実施例90	Al2O3, MgO (1.0)	SF6	1.0	H2O	800	99.9	18.4	*	#
実施例81	Al2O3, SrO (1.0)	SFt	1.0	H2O	800	99.9	18.3	雅	無

[0102]

【表9】

	分解処理剂(AI/M)	Al2O3	フッ化	共存	分解例	分解	分簿例	HFØ	確實體化
	(各々の混合物を複数)	の無孔	装黄	ガス	鬼湿度	率(%)	理能力	排出	物の原出
実施例92	Al2O3, CaO (1.0)	30	SFe	O2 H2O	800	99.0	15.6	無	無
実施例93	Al2O3, CaO (1.0)	80	SF6	O2, H2O	800	99.9	27.8	#	#
突施例94	Al2O3, CaO (1.0)	230	SF6	O2, H2O	800	99.9	10.4	無	無
実施例85	Al2O3, CaO (1.0)	30	SF6		800	9.9	12.2	*	無
実施例98	Al2O3, CaO (1.0)	BŪ	8F6	_	800	99.9	16.0	#	file.
実施例97	Al203, C40 (1.0)	230	SFe	-	800	99.9	13.2	*	無
実施例98	Al2O3, CaO (1.0)	30	SF6	H ₂ Q	800	99.9	15.2	無	糠
実施例90	Al2O3, CeO (1.0)	8ŷ	SF6	H2O	800	99.9	21.2	無	無
李上(月100	A/2O3, CaO (1.0)	230	8Fs	H2Ō	800	99.9	14.5		M ik

[0103]

【表10】

	分解処理剤(AL/M)	Al2O3	フッ化	共存	分無処	分解	分解知	HFの	被黄素化
	(各々の連牲物を総合)	の細孔	微黄	ガス	理温度	率(%)	理能力	祖籍	物の輸出
	Al2Os, CeO (1.0)			O2, H2O				無	*
実施例102	Al2O3, CaO (1.0)	80	SF6	O2, H2O	800	99.9	20.5	無	無
実給例103	Al2O3, CaO (1.0)	230	SFe	O2, H2O	800	96.9	13.1	**	無

[0104]

【表11】

1	処理剤(AI/M)	A1203	フッ化	关存	分景型	分解	分解処	HFの	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	(各々の連動物を積層)	の細孔	研黄	ガス	建温度	字(%)	理義力	出業	神の神出
実施例104	Al2O3, CaO (1.0)	30	SFe	O2, H2O	800	99.9	14.0	無	無
実施例105	Al2O3, CaO (1.0)	80	SFe	O2, H2O	80ú	99.9	20.1	#	無
実施例105	Al2O3, CaO (1.0)	230	SFe	Ü2. H2O	800	99.9	15.2	補	無

[0105]

【表12】

	分解処理剂	フッ化	過度 (%)	共存ガス	分解処理	分解 學(%)	分解処 理能力	HFの 換出	破貨業化 物の装出
比較例1									有
比較例2	Al2O3	676	1.0	02, H2O	800	99.9	18.5	有	有

[0106]

【発明の効果】本発明のフッ化硫黄の分解処理剤及び分解処理方法により、半導体製造工程等から排出される排ガスに含まれるSF₆等のフッ化硫黄を、短時間で分解処理剤が失活することなく、硫黄酸化物、フッ化水素等の腐食性ガスを排出させることなく、1000℃以下の比較的低い温度で、99.9%以上の分解率で分解することが可能になった。また、分解処理装置から排出する分解ガスに硫黄酸化物、フッ化水素等の腐食性ガスが含まれないため、これを浄化するための浄化装置が不要となるほか、分解処理前のフッ化硫黄を含有するガスと分解処理後のガスを熱交換器により熱交換させることが可能となり熱エネルギーの損失を抑制することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフッ化硫黄の分解処理方法を実施する ための分解処理装置の例を示す断面図

【図2】本発明のフッ化硫黄の分解処理方法を実施する ための図1以外の分解処理装置の例を示す断面図

【図3】本発明のフッ化硫黄の分解処理方法を実施する ための分解処理システムの例を示す構成図

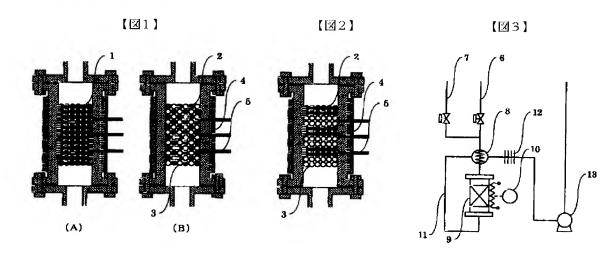
【符号の説明】

- 1 酸化アルミニウムとアルカリ土類金属化合物(または酸化物)を混合し造粒して成る造粒物
- 2 酸化アルミニウムの造粒物
- 3 アルカリ土類金属化合物 (または酸化物) の造粒物
- 4 ヒーター
- 5 温度センサー

(15) 102-370013 (P2002-370013A)

- 6 フッ化硫黄導入ライン
- 7 酸素及び/または水蒸気導入ライン
- 8 熱交換器
- 9 フッ化硫黄の分解処理装置

- 10 温度制御器
- 11 分解ガスの排出ライン
- 12 冷却器
- 13 ブロワー



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	FI		(参考)
B O 1 J	27/232		B O 1 J 37/04	101	
	35/10	301	CO1B 17/45	G	
	37/00		B O 1 D 53/34	134C	
	37/04	101		ZAB	
C 0 1 B	17/45		53/36	D	

(72)発明者 越智 幸史

神奈川県平塚市田村5181番地 日本パイオ ニクス株式会社平塚研究所内

Fターム(参考) 4D002 AA22 AA23 AC10 BA03 CA07

CAO8 CAO9 DAO4 DAO5 DAO6

DAO8 DA11 DA12 DA16 DA19

DA35 DA70 GA01 GB03 GB12

4D048 AA11 AB03 AC06 AC10 BA03X BA15X BA41X BA45X BB01

BB17 DA03 DA06

4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B

BB04A BB04B BB16A BB16B

BCO8A BCO9B BC10B BC11A

BC12B BC13A CA02 CA10

CA19 DA06 EA02X EA02Y

EC14X EC14Y EC15X EC15Y

FA01 FB07 FB61 FB64 FC08